

- [80] G. Hessler, Z. Maschinenmarkt Nr. 93 (1960).  
 [81] H. Meyer, Umschau 23, 713 (1961).  
 [82] M. Thorpe, Res. Dev. Mag. 12, 79 (1961).  
 [83] F. Wendler, G. Nette, Elektrotech. Z. A 85, 737 (1964).  
 [84] F. Wendler, Jahrb. Oberflächentechn. 20, 233 (1964).  
 [85] U. Landt, Chem.-Ing.-Tech. 42, 617 (1970).  
 [86] S. Vepřek, C. Brendel, H. Schäfer, Z. Naturforsch. A 24, 2025 (1969).  
 [87] S. Vepřek, Proc. Xth Int. Conf. Phenomenes in Ionized Gases, Oxford 1971.  
 [88] S. Vepřek, C. Brendel, H. Schäfer, J. Cryst. Growth 9, 266 (1971).  
 [89] S. Vepřek, Habilitationsschrift, Universität Zürich 1977.  
 [90] C. Braganza, H. Stüssi, S. Vepřek, J. Nucl. Mater. 87, 331 (1979).  
 [91] C. Braganza, S. Vepřek, E. Wirz, H. Stüssi, M. Textor, Proc. 4th Int. Sympos. Plasma Chemistry, Zürich 1979.  
 [92] O. Scholz, Elektrotechnik 42, 288 (1960).  
 [93] T. B. Reed, J. Appl. Phys. 32, 821 (1961).  
 [94] T. B. Reed, Adv. High Temp. Chem. 1, 259 (1967).  
 [95] H. W. Fricke, Glas Instrum.-Tech. 9, 49 (1965).  
 [96] K. Haril, Chem.-Ing.-Tech. 39, 1253 (1967).  
 [97] T. B. Reed, J. Appl. Phys. 32, 2534 (1961).  
 [98] R. Theia, A. M. Lejus, Rev. Chim. Miner. 11, 27 (1974).  
 [99] G. Seifert, R. Kappelt, Exp. Tech. Phys. 13, 124 (1965).  
 [100] Hk. Müller-Buschbaum, Habilitationsschrift, Universität Gießen 1966.  
 [101] Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 355, 30 (1967).  
 [102] Hk. Müller-Buschbaum, H. G. von Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem. 340, 232 (1965).  
 [103] Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 343, 6 (1966).  
 [104] L. Pauling, Z. Kristallogr. Mineral. Petrogr. A 69, 415 (1928).  
 [105] O. Greis, Interner Bericht: The Flinders University of South Australia 1978.  
 [106] P. Aldebert, J. P. Traverse, Mater. Res. Bull. 14, 303 (1979).  
 [107] E. Ilubbert-Paletta, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 363, 145 (1968).  
 [108] Hk. Müller-Buschbaum, J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 895 (1968).  
 [109] Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 355, 41 (1967).  
 [110] E. Paletta, Hk. Müller-Buschbaum, J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 1425 (1968).  
 [111] Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 358, 138 (1968).  
 [112] Hk. Müller-Buschbaum, Ch. Teske, Z. Anorg. Allg. Chem. 369, 255 (1969).  
 [113] Hk. Müller-Buschbaum, P.-H. Graebner, Z. Anorg. Allg. Chem. 386, 158 (1971).  
 [114] H.-J. Deiseroth, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 375, 152 (1970).  
 [115] Hk. Müller-Buschbaum, K. Scheunemann, J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 1091 (1973).  
 [116] C. K. N. Patel, Phys. Rev. 136, 1187 (1964).  
 [117] C. K. N. Patel, P. K. Tien, J. H. McFee, Appl. Phys. Lett. 7, 290 (1965).  
 [118] T. G. Roberts, G. J. Hutcheson, J. J. Ehrlich, W. L. Hales, T. A. Barr, J. Quant. Electronics QE-3, 605 (1967).  
 [119] K. Gürs, Z. Angew. Phys. 25, 379 (1968).  
 [120] H. Pausch, Dissertation, Universität Kiel 1976.  
 [121] Hk. Müller-Buschbaum, H. Pausch, Z. Naturforsch. B 34, 371 (1979).  
 [122] Hk. Müller-Buschbaum, H. Pausch, Z. Naturforsch. B 34, 375 (1979).  
 [123] T. B. Reed: Directed Heating with Atoms, Electrons and Photons. ASM Tech. Dep. New York 9.1.61 (1962).  
 [124] T. B. Reed, Proc. Natl. Electron Conf. XIX, Chicago 1963, S. 654.  
 [125] T. B. Reed, Sci. Ind. (Eindhoven) 12, 1 (1965).  
 [126] Hk. Müller-Buschbaum, W. Muschick, Z. Anorg. Allg. Chem. 412, 209 (1975).  
 [127] W. Muschick, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch. B 31, 1064 (1976).  
 [128] W. Muschick, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch. B 32, 495 (1977).  
 [129] A.-R. Schulze, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 461, 48 (1980).  
 [130] A.-R. Schulze, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.  
 [131] U. Lehmann, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 460, im Druck.  
 [132] D. Chales de Beaulieu, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.  
 [133] D. Chales de Beaulieu, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch. B 35, im Druck.  
 [134] H. Pausch, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Anorg. Allg. Chem. 426, 184 (1976).  
 [135] H. Pausch, Hk. Müller-Buschbaum, Z. Naturforsch. B 34, 378 (1979).

## Ternäre Sulfide: Ein Modellfall für den Zusammenhang zwischen Kristallstruktur und Magnetismus

Von Welf Bronger<sup>[\*]</sup>

Professor Wilhelm Klemm zum 85. Geburtstag gewidmet

Zusammenhänge zwischen Kristallstruktur und Magnetismus ermöglichen einen Einblick in die Bindungsverhältnisse fester Stoffe. Als Modellsubstanzen eignen sich Verbindungen, bei denen durch Einlagerung diamagnetischer Kationen die bei Übergangsmetallverbindungen allgemein auftretenden kollektiven Bindungen gezielt abgebaut werden. Diese Voraussetzungen erfüllen ternäre Sulfide der allgemeinen Zusammensetzung  $A_xM_yS_z$ , mit  $A \triangleq$  Alkalimetall und  $M \triangleq$  Übergangsmetall.

### 1. Einleitung

Wenn man die Metallchalkogenide nach der Anordnung der Metalle im Periodensystem der Elemente betrachtet, so fallen an den Stellen des Einschubs der Übergangsmetalle krasse Eigenschaftsänderungen auf. Beispielsweise haben die Sulfide der Hauptgruppenmetalle weitgehend salzartigen, die der Übergangselemente dagegen schon oft kovalent-metallischen Charakter. Bemerkenswert ist zudem, daß im Übergangsgebiet Strukturen mit deutlich anisotropen Atom-anordnungen auftreten: So repräsentiert bei den MX-Verbindungen der Metalle der vierten Periode ( $M \triangleq$  Metall,  $X \triangleq$  Chalkogen) der CuS-Typ einen Übergang zu einer

Schichtenstruktur, der CuTe-Typ, der auch bei den Eisenchalkogeniden an der Grenze zu den salzartigen Manganverbindungen auftritt, eine reine Schichtenstruktur. Diese Strukturtypen leiten zum NiAs-Typ über, der bei den Übergangsmetallchalkogeniden weit verbreitet ist. Bei diesem Typ werden die Metallatome in die Oktaederlücken von hexagonal gepackten Schichten aus Schwefel-, Selen- oder Telluratomen mit relativ kurzen Metall-Metall-Abständen in Richtung der c-Achse eingebaut – es resultiert eine Struktur, die für metallische Bindungen geradezu prädestiniert ist.

Ein entsprechendes Bild findet man auch bei den  $MX_2$ -Verbindungen: Der anisotrope Aufbau, der Übergänge von vorwiegend salzartigen zu vorwiegend kovalent-metallischen Bindungen ermöglicht, ist hier durch die Schichtenstruktur des  $CdI_2$ -Typs realisiert. Ein Beispiel sind die in diesem Typ kristallisierenden Dichalkogenide  $TiS_2$ ,  $TiSe_2$  und  $TiTe_2$ .

[\*] Prof. Dr. W. Bronger  
 Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
 Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Diese für MX- und MX<sub>2</sub>-Verbindungen der Metalle der vierten Periode beschriebenen Zusammenhänge zwischen Kristallstruktur und chemischer Bindung existieren auch bei Verbindungen anderer Stöchiometrie und gelten auch für die Metalle höherer Perioden. Dabei sind die anisotropen Atomanordnungen, die beim Übergang vom weitgehend ionischen zum weitgehend kovalent-metallischen Bindungstyp auftreten, immer mit charakteristischen elektrischen und magnetischen Eigenschaften korreliert.

Die Verschiedenartigkeit von Chalkogeniden der Hauptgruppenmetalle einerseits und Chalkogeniden der Nebengruppenmetalle andererseits legt die folgende Frage nahe: Welche Eigenschaften kann man für Chalkogenide erwarten, die sowohl ein Hauptgruppen- als auch ein Nebengruppenmetall enthalten? Am aussagekräftigsten wäre dabei die Kombination eines Alkalimetalls mit einem Übergangsmetall. Diese Überlegung war für uns der Anlaß, Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung A<sub>x</sub>M<sub>y</sub>X<sub>z</sub> mit A ≡ Alkalimetall, M ≡ Übergangsmetall und X ≡ Chalkogen zu untersuchen.

Im Hinblick auf die Struktureigenschaften sind die Voraussetzungen hier ähnlich wie bei den Zintl-Phasen, bei denen durch Kombination eines elektropositiven Metalls mit einem Halbmetall die meist stark anisotropen Kristallstrukturen der Elemente im Übergangsgebiet zwischen Nichtmetallen und Metallen kopiert und variiert werden können. Für ternäre Chalkogenide, die entsprechend neben einem elektropositiven Metall A ein Übergangsmetall M enthalten, kann man analog erwarten, daß die anisotropen Atomanordnungen im Grenzgebiet zwischen ionischen und metallischen Metallchalkogeniden kopiert und darüber hinaus mannigfaltig abgewandelt werden, so daß Strukturen mit [M<sub>y</sub>S<sub>z</sub>]-Gerüsten entstehen, die wie binäre Metallsulfide aufgebaut sind. Zusätzlich dürften hier, bedingt durch den Einbau von Übergangsmetallen, vor allem die magnetischen Eigenschaften wichtige Informationen über die Bindungsverhältnisse ergeben und damit einen allgemeinen Beitrag zur Aufklärung der chemischen Bindung in Festkörpern leisten.

Im folgenden soll deshalb am Beispiel der Alkalimetall-Übergangsmetall-Chalkogenide, vornehmlich der Sulfide, über Zusammenhänge zwischen Struktur und magnetischen Eigenschaften berichtet werden.

## 2. Synthese ternärer Alkalimetall-Übergangsmetall-Sulfide

Die ersten Untersuchungen zur Existenz ternärer Sulfide mit Alkalimetallen und Übergangsmetallen stammen aus der Zeit von etwa 1840 bis 1875. Vor allem sind Arbeiten von *Völker*<sup>[1]</sup> und *Schneider*<sup>[2,3]</sup> zu nennen, aus denen hervorgeht, daß beim Zusammenschmelzen von Salzen der Übergangsmetalle mit Schwefel und Soda oder Pottasche ternäre Sulfide wie KFeS<sub>2</sub>, NaCrS<sub>2</sub> und KCrS<sub>2</sub> entstehen. Einige dieser Befunde wurden um die Jahrhundertwende von *Milbauer*<sup>[4,5]</sup> bestätigt, der ternäre Sulfide durch Umsetzung von KSCN mit Metalloxiden bei hohen Temperaturen synthetisieren konnte. Diese alten Arbeiten sind dann für längere Zeit in Vergessenheit geraten; erst ab Mitte der vierziger Jahre publizierten *Rüdorff* et al.<sup>[6-8]</sup> neue Ergebnisse, vor allem über Chrom- und Kupferverbindungen. In jüngster Zeit ist nun eine Fülle von neuen Alkalimetall-Übergangsmetall-Sulfi-

den und auch -Seleniden charakterisiert worden, wodurch Zusammenhänge erkennbar und darstellbar werden.

Ausgehend von den früheren Befunden über die Gewinnung ternärer Sulfide wurden Methoden entwickelt, um reine, vor allem sauerstofffreie Substanzen zu erhalten. Als Alkalimetallkomponente werden deshalb neben den Carbonaten Sulfide oder Polysulfide, Hydride oder die Metalle selbst verwendet. Übergangsmetalle in elementarer Form und Schwefel oder Schwefelwasserstoff sind dann die Reaktionspartner. Die Umsetzungen finden im allgemeinen zwischen 800 und 1300 °C in der Schmelze statt, so daß beim Abkühlen unter geeigneten Bedingungen die ternären Sulfide als gut ausgebildete, oft wunderschön farbige Kristalle erhalten werden können.

Parallel und ergänzend zu den Schmelzreaktionen lassen sich ternäre Sulfide durch Einlagerung von Alkalimetallen in Schichtenstrukturen von Metallchalkogeniden herstellen. Als Wirtstrukturen dienen meist die Disulfide und -selenide von Übergangsmetallen der 4., 5. und 6. Gruppe sowie von Rhenium und Platin. Die Umsetzungen werden im allgemeinen in flüssigem Ammoniak durchgeführt.

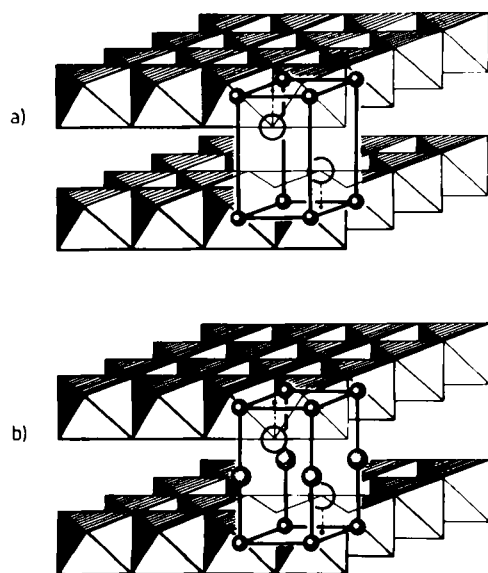
Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der bisher genauer untersuchten ternären Sulfide mit Alkalimetallen und Übergangsmetallen. Die erwähnten Einlagerungsverbindungen, die meist weite Homogenitätsgebiete haben, sind nicht aufgeführt. AVS<sub>2</sub> und ACrS<sub>2</sub> können noch als Grenzzusammensetzungen für die Einlagerung von Alkalimetall A in die metastabilen Disulfide VS<sub>2</sub> und CrS<sub>2</sub> angesehen werden. Ternäre Sulfide, über deren Kristallstruktur und über deren magnetische Eigenschaften genauere Daten fehlen, sind ebenfalls nicht oder nur pauschal mit A ≡ Alkalimetall berücksichtigt. In den letzten Jahren wurden auch einige entsprechende ternäre Selenide synthetisiert. Ihre strukturellen und magnetischen Eigenschaften, soweit bekannt, sind in allen Fällen denen der Sulfide sehr ähnlich.

## 3. Kristallstrukturen mit charakteristischen [M<sub>y</sub>S<sub>z</sub>]-Gerüsten

Die in Tabelle 1 aufgeführten ternären Sulfide zeigen keine oder nur geringe Phasenbreiten. Die Kombination von Alkalimetall und Übergangsmetall führt darüber hinaus zu Oxidationszahlen der Übergangsmetalle, wie sie für salzartige Verbindungen typisch sind. Phasenbreiten und verbunden damit legierungsartige Eigenschaften werden nur beim Übergang zu Einlagerungsverbindungen beobachtet. Auch die Strukturen zeigen an dieser Stelle einen kontinuierlichen Übergang: So entspricht die Atomanordnung in LiVS<sub>2</sub> oder LiCrS<sub>2</sub> einerseits dem Nickelarsenidtyp mit einer schichtweise geordneten Kationenverteilung, kann aber andererseits auch als aufgefüllte VS<sub>2</sub>- bzw. CrS<sub>2</sub>-Struktur (CdI<sub>2</sub>-Typ, vgl. Abb. 1) beschrieben werden und leitet damit direkt zu den lithiumärmeren Einlagerungsverbindungen über, die in der gleichen Struktur mit nur teilweise besetzten Lithiumpositionen kristallisieren. Bei den stöchiometrisch analogen Alkalimetallverbindungen NaVS<sub>2</sub>, NaCrS<sub>2</sub> und KCrS<sub>2</sub> entspricht die Gerüststruktur des [MS<sub>2</sub>]-Teilgitters nicht dem CdI<sub>2</sub>-, sondern dem CdCl<sub>2</sub>-Typ. Hier sind die Schwefelschichten in der Abfolge --ABCA-- angeordnet (Abb. 2a), so daß die Besetzung aller Oktaederlücken mit A- und M-Atomen auch als Kochsalzstruktur mit schichtweise geordneter Kationenverteilung beschrieben werden kann (vgl. Abb. 2b). Bei den

Tabelle 1. Angaben zur Kristallstruktur und zu magnetischen Eigenschaften ternärer Alkalimetall-Übergangsmetall-Sulfide.

Verbindung	Strukturmerkmale	Kürzeste Abstände		Magnetische Eigenschaften	Lit.
		M—M [pm]	M S [pm]		
LiVS <sub>2</sub>	Aufgefüllter CdI <sub>2</sub> -Typ (vgl. Abb. 1b)	338.03(2)	243(1)	Antiferromagnetisch; bei 4.2 K noch keine dreidimensionale Ordnung der Momente	[9] [10]
NaVS <sub>2</sub>	Aufgefüllter CdCl <sub>2</sub> -Typ (vgl. Abb. 2b)	357	246 [a]	Paramagnetisch mit lokalisierten Momenten entsprechend V <sup>3+</sup> ; unterhalb ca. 50 K antiferromagnetische Ordnung	[11] [12]
LiCrS <sub>2</sub>	Entsprechend LiVS <sub>2</sub>	346.37(3)	240(1)	Bei 4.2 K antiferromagnetische Ordnung der Momente	[9] [13]
NaCrS <sub>2</sub>	Entsprechend NaVS <sub>2</sub>	355.44(2)	243.4	Paramagnetisch mit lokalisierten Momenten entsprechend Cr <sup>3+</sup> ; unterhalb 19 K (NaCrS <sub>2</sub> ) bzw. 38 K (KCrS <sub>2</sub> ) antiferromagnetisch. 0: 30 K (NaCrS <sub>2</sub> ); 112 K (KCrS <sub>2</sub> )	[16] [14] [15]
KCrS <sub>2</sub>	Entsprechend NaVS <sub>2</sub>	360.2(6)	242.8		
KCr <sub>3</sub> S <sub>8</sub>	Mit Chromatomen zentrierte Schwefeloktaeder sind über gemeinsame Kanten und z. T. Flächen verknüpft. Das so gebildete Gerüst läßt Kanäle frei, in denen die Alkalimetallteilchen linear angeordnet sind	von 298(2) bis 366(1)	von 235(3) bis 251(2)		[16]
RbCr <sub>3</sub> S <sub>8</sub>		von 296(1) bis 366(1)	von 235(1) bis 250(1)		
CsCr <sub>3</sub> S <sub>8</sub>		von 297(2) bis 363(1)	von 234(2) bis 252(2)		
Rb <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Zweidimensional über Kanten verknüpfte Schwefeltetraeder, in die Manganatome eingebaut sind entsprechend $\frac{1}{2}[\text{Mn}_{0.75}\square_{0.25}\text{S}]$ . Separierung durch Alkalimetallatomschichten (vgl. Abb. 3b)	296.7(1) 304.4(2)	240.7(2) 242.4(3) 244.6(3)	Antiferromagnetisch	[17] [18] [19]
Cs <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> S <sub>4</sub>		300.6(1) 310.3(1)	241.9(2) 244.2(2) 246.0(2)		
Na <sub>3</sub> FeS <sub>3</sub>	Isolierte [Fe <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ]-Einheiten (vgl. Abb. 6)	287.7(2)	224.9(2) 225.2(2) 226.0(3) 229.8(2)	Antiferromagnetische Kopplung der Eisenatome im Zweikernkomplex	[20]
Na <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	$\frac{1}{2}[\text{FeS}_{4/2}]$ -Ketten	274.5(1) 274.9(1)	228.4(1) 228.9(1) 229.8(2) 233.5(1)		[21]
KFeS <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}[\text{FeS}_{4/2}]$ -Ketten (vgl. Abb. 4)	270	218 229	Linearer Antiferromagnetismus; unterhalb 250 K (KFeS <sub>2</sub> ) bzw. 188 K (RbFeS <sub>2</sub> ) bzw. 66 K (CsFeS <sub>2</sub> ) dreidimensionale Ordnung der Momente	[22] [27] [23] [24]
RbFeS <sub>2</sub>		271	220 222		
CsFeS <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}[\text{FeS}_{4/2}]$ -Ketten (vgl. Abb. 5)	269.6(7) 272.5(7)	222.7(6) 223.4(5)		
Cs <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Isotyp mit Cs <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	288.3(1) 301.1(1)	230.6(3) 233.8(4) 234.2(3)	Antiferromagnetisch	[17] [18]
A <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> S <sub>4</sub> (A ≡ K, Rb, Cs)	Wahrscheinlich isotyp mit den entsprechenden Palladiumverbindungen			Diamagnetisch	[25]

Abb. 1. a) CdI<sub>2</sub>-Typ, Schichtenstruktur vieler Dichalkogenide MX<sub>2</sub>. Leere Kreise: X-gefüllte Kreise: M-Positionen. b) Aufgefüllte CdI<sub>2</sub>-Struktur (LiCrS<sub>2</sub>-Typ). Gepunktete Kreise: Alkalimetallpositionen. Diese Zeichen werden auch in den folgenden Abbildungen verwendet.

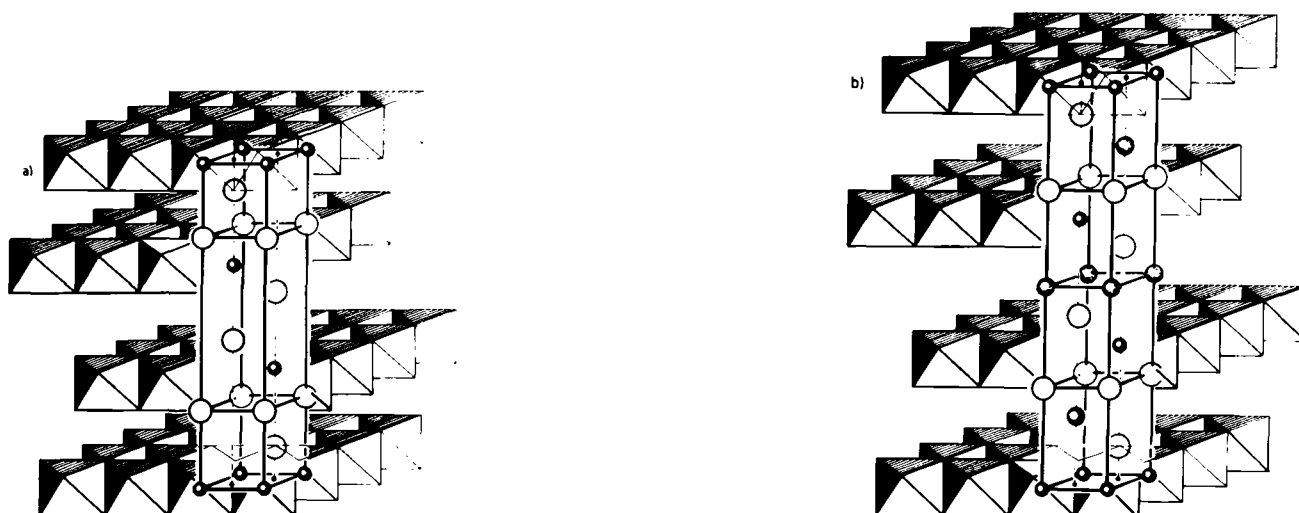
in Tabelle 1 sich anschließenden alkalimetallarmen ACr<sub>3</sub>S<sub>8</sub>-Verbindungen bleibt das [Cr<sub>3</sub>S<sub>8</sub>]-Gerüst als dreidimensionaler Verband erhalten. Allerdings ist die Verknüpfung der Schwefeloktaeder schon deutlich richtungsabhängig, so daß Röhren entstehen, in welche die Alkalimetallatome mit teilweise sehr kurzen A—A-Abständen eingelagert sind.

Bei den Alkalimetallthiomanganaten entspricht das [Mn<sub>3</sub>S<sub>4</sub>]-Gerüst weitgehend der Schichtenstruktur des tetragonalen CuTe-Typs (vgl. Abb. 3a). Die Metallatome sind alternierend in jede zweite Tetraederlückenschicht einer Abfolge von Chalkogenatomschichten eingebaut. Der Unterschied besteht lediglich darin, daß im [Mn<sub>3</sub>S<sub>4</sub>]-Gerüst entsprechend der Stöchiometrie nur drei von vier Tetraederlücken besetzt sind und daß die Schichten nicht wie in CuTe in der Sequenz --ABAB--, sondern in der Sequenz --ABBA-- angeordnet sind. Dies ermöglicht den zwischen gleichnamigen Schichten eingelagerten Alkalimetallatomen eine würfelförmige Koordination durch Schwefelatome (vgl. Abb. 3b).

Die Alkalimetallthioferrate AFeS<sub>2</sub> haben Kettenstrukturen. Das [FeS<sub>2</sub>]-Gerüst entspricht der SiS<sub>2</sub>-Struktur: Die Eisenatome sind tetraedrisch von Schwefelatomen koordiniert,

Fortsetzung Tabelle 1.

Verbindung	Strukturmerkmale	Kürzeste Abstände		Magnetische Eigenschaften	Lit.
		M—M [pm]	M—S [pm]		
KCu <sub>4</sub> S <sub>1</sub>	Doppelschichten kantenverknüpfter Schwefeltetraeder, die alle von Kupferatomen besetzt sind. Zwischen den Doppelschichten sind die Alkalimetallatome eingelagert (vgl. Abb. 9)	275.7	231.2(2)	Pauli-Paramagnetismus	[8]
RbCu <sub>4</sub> S <sub>1</sub>		297.0(2)	245.1(1)		[28]
CsCu <sub>4</sub> S <sub>3</sub>		278	233		[8]
		298	246		
K <sub>3</sub> Cu <sub>8</sub> S <sub>6</sub>	Durch Alkalimetallatome separierte Kupfer-Schwefel-Schichtpakete mit annähernd trigonal-planarer oder verzerrt tetraedrischer Umgebung der Kupferatome	281.0(0)	231.5(2)		[29]
		292.2(3)	246.6(1)		
Rb <sub>3</sub> Cu <sub>8</sub> S <sub>6</sub>		von 254 bis 292	von 223 bis 284		[30]
von 254 bis 293		von 223 bis 290			
Na <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	[CuS <sub>3/3</sub> ]-Verbände, die durch die Natriumatome separiert werden	261.9(1)	225.1(1)		[31]
295.5(1)		229.5(1)			
304.6(1)		231.2(1)			
306.0(1)					
Li <sub>4</sub> Re <sub>6</sub> S <sub>11</sub>	Aufgefüllter Nb <sub>6</sub> I <sub>11</sub> -Typ: [Re <sub>6</sub> S <sub>8</sub> ]S <sub>6/2</sub> <sup>4-</sup> -Gerüst (vgl. Abb. 10)	von 259.1(1) bis 262.3(1)	von 237.9(3) bis 248.7(3)		[32]
Na <sub>2</sub> Re <sub>3</sub> S <sub>6</sub>	[Re <sub>6</sub> S <sub>8</sub> ]S <sub>8/2</sub> (S <sub>2</sub> ) <sub>2/2</sub> <sup>4-</sup> -Gerüst	von 259.3(1) bis 261.9(1)	von 236.9(2) bis 248.2(2)		[33]
K <sub>2</sub> Re <sub>3</sub> S <sub>6</sub>		von 261.0(1) bis 263.5(1)	von 239.1(2) bis 247.5(2)		
Cs <sub>4</sub> Re <sub>6</sub> S <sub>13</sub>	[Re <sub>6</sub> S <sub>8</sub> ]S <sub>8/2</sub> (S <sub>2</sub> ) <sub>3/2</sub> <sup>4-</sup> -Gerüst	von 261.9(1) bis 265.3(1)	von 237.2(3) bis 247.8(3)		[34]
Na <sub>2</sub> PdS <sub>2</sub>	Die planaren Schwefelumgebungen der Palladiumatome sind über Seiten eindimensional verknüpft	354	235		[35]
			239		
K <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Die planaren Schwefelumgebungen der Palladiumatome sind über Seiten zweidimensional zu Schichten verknüpft	305	234	Diamagnetisch	[36]
		307			
Rb <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Stapelvariante des K <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> S <sub>4</sub> -Typs (vgl. Abb. 7)	306	235	Diamagnetisch	[36]
		311	236		
Cs <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Isotyp mit Rb <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> S <sub>4</sub> (vgl. Abb. 7)	308	232		
		314	234		
			235		
Na <sub>2</sub> PtS <sub>2</sub>	Isotyp mit Na <sub>2</sub> PdS <sub>2</sub>	355	234		[35]
			238		
K <sub>2</sub> PtS <sub>2</sub>	Die planaren Schwefelumgebungen der Platinatome sind über Seiten eindimensional verknüpft (vgl. Abb. 8)	359	236		[38]
Rb <sub>2</sub> PtS <sub>2</sub>			364		
Rb <sub>2</sub> Pt <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Das Palladium-Schwefel-Gerüst entspricht dem von Cs <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	314	248		[39]
		319	251		
Cs <sub>2</sub> Pt <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Isotyp mit Rb <sub>2</sub> Pt <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	315	238		
		319	242		
K <sub>2</sub> Pt <sub>4</sub> S <sub>6</sub>	Schichtenstruktur mit Pt <sup>2+</sup> in planarer und Pt <sup>4+</sup> in oktaedrischer Schwefelumgebung	350	235		[40]

[a] Errechnet über den z-Parameter von NaCrS<sub>3</sub>.Abb. 2. a) CdCl<sub>2</sub>-Typ, als Schichtenstruktur bei Metalldichalkogeniden bisher nicht beobachtet. b) Aufgefüllte CdCl<sub>2</sub>-Struktur (α-NaFeO<sub>2</sub>-Typ). Charakteristische Atom-anordnung für viele ternäre Sulfide der Zusammensetzung AMS<sub>2</sub>.

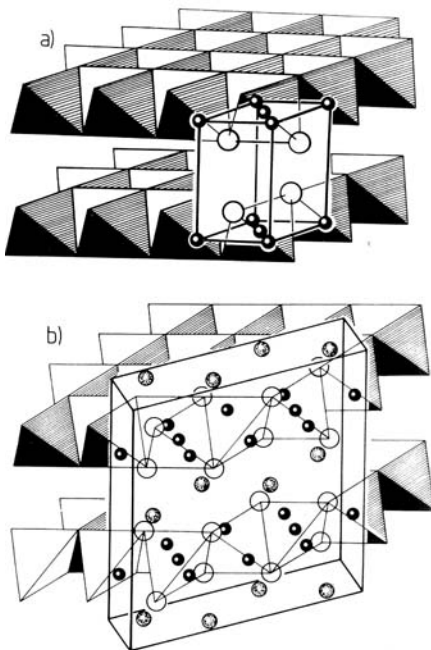


Abb. 3. a) CuTe-Struktur. b) Aufgefüllte CuTe-Struktur (Cs<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-Typ) mit modifizierter Schichtenabfolge.

die Schwefeltetraeder über Kanten eindimensional verknüpft. Zwischen den Ketten sind die Alkalimetallatome, je nach Größe mit unterschiedlicher Koordinationszahl, eingelagert (vgl. Abb. 4 und 5). Auch die Verbindung Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub> hat eine analoge Gerüststruktur. Bei der natriumreicheren Verbindung Na<sub>3</sub>FeS<sub>3</sub> wird allerdings auch noch das eindimensionale Gerüst zerteilt: Man findet nur noch isolierte [Fe<sub>2</sub>S<sub>6</sub>]-Doppeltetraeder, die über die Natriumatome im dreidimensionalen Verband geordnet sind (vgl. Abb. 6).

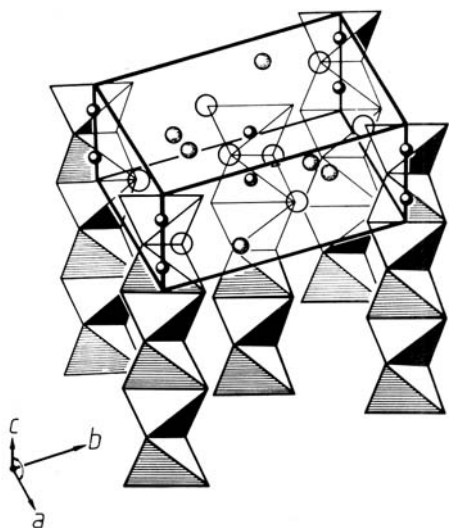


Abb. 4. KFeS<sub>2</sub>-Strukturtyp.

Die ternäre Cobaltverbindung Cs<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub> ist der entsprechenden Manganverbindung isotyp (vgl. Abb. 3). Die Nikkelsulfide A<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, für die eine detaillierte Strukturaufklärung an Einkristallen noch aussteht, haben hingegen einen völlig anderen Aufbau. Nach bisherigen Untersuchungen sind sie den analogen Palladium- und Platinverbindungen isotyp. In Abbildung 7 ist das Aufbauprinzip dieser Strukturen am Beispiel des Cs<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-Typs skizziert: Die Palladi-

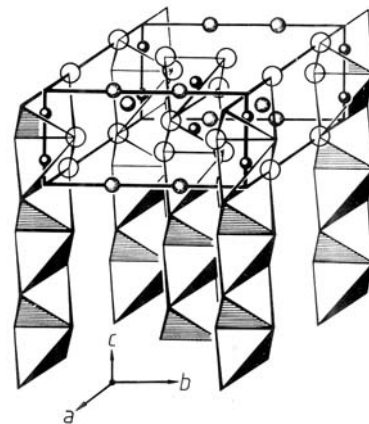


Abb. 5. CsFeS<sub>2</sub>-Strukturtyp.

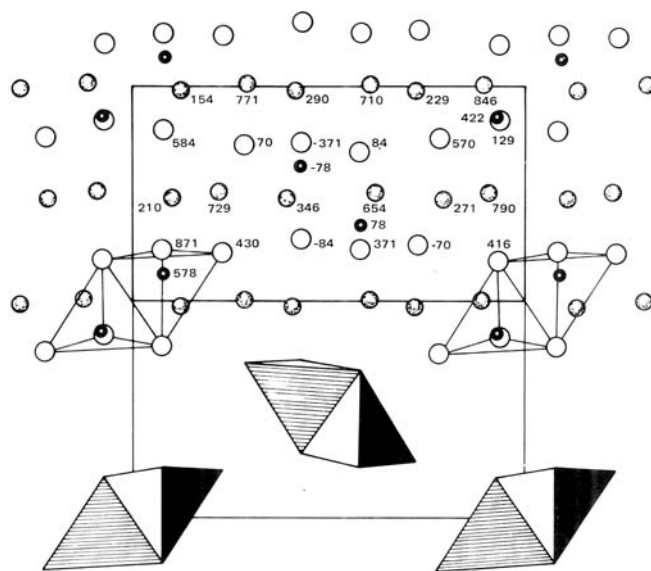


Abb. 6. Na<sub>3</sub>FeS<sub>3</sub>. Atomanordnung.

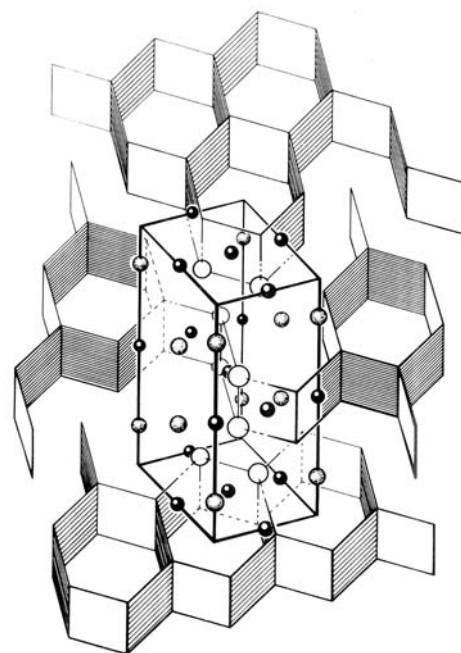


Abb. 7. Cs<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-Strukturtyp.

umatome sind planar von vier Schwefelatomen umgeben und die sich ergebenden Rechtecke über Seiten zweidimensional-wabenförmig miteinander verknüpft. Die Schwefel-Palladium-Schwefel-Schichtenpakete sind schließlich durch Doppelschichten aus Alkalimetallatomen voneinander getrennt. Die hier beobachtete planare Koordination von Übergangsmetallatomen mit  $d^8$ -Konfiguration entspricht der Erwartung; die Schichtenstruktur des  $[\text{Pd}_3\text{S}_4]$ -Gerüsts wurde allerdings bei binären Verbindungen bisher noch nicht beobachtet. Weiterhin konnten ternäre Alkalimetallthiopalladate und -platinate der Zusammensetzung  $\text{A}_2\text{PdS}_2$  bzw.  $\text{A}_2\text{PtS}_2$  synthetisiert werden, deren Gerüststruktur der von  $\text{PdCl}_2$  entspricht: Die Anordnungen mit planarer Schwefelkoordination sind hier eindimensional über Seiten miteinander verknüpft. Abbildung 8 zeigt dies am Beispiel des  $\text{K}_2\text{PtS}_2$ -Typs. Schließlich sind ternäre Platinsulfide bekannt geworden, bei denen Platinatome der Oxidationszahlen +4 und +2 zwischen Schwefelschichten mit oktaedrischer bzw. planarer Koordination eingebaut sind. Die Schwefel-Platin-Schwefel-Schichtenpakete sind dann wiederum durch Alkalimetallatome separiert. Eine genaue Kristallstrukturuntersuchung liegt für  $\text{K}_2\text{Pt}_4\text{S}_6$  vor.

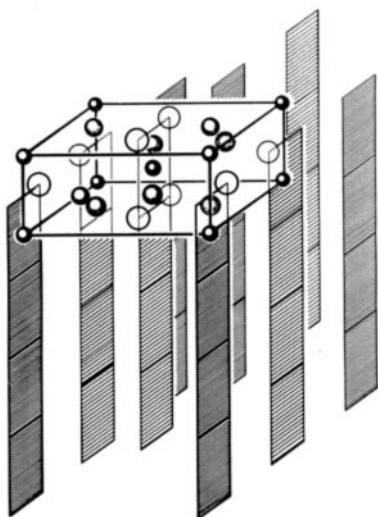


Abb. 8.  $\text{K}_2\text{PtS}_2$ -Strukturtyp.

Ternäre Sulfide mit Alkalimetallen und Kupfer sind zum Teil schon seit langer Zeit bekannt. Die Zusammensetzungen (Tabelle 1) deuten auf gemischtvalente Verbindungen. Eingehende Strukturuntersuchungen haben allerdings ergeben, daß eine kristallographische Unterscheidung zwischen  $\text{Cu}^{1+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  nicht möglich ist: So besetzen die Kupferatome im  $\text{KCu}_4\text{S}_3$ -Typ eine einzige Punktlage. Die Atomanordnung ist erneut als Schichtenstruktur beschreibbar, bei der die Kupferatome in Doppeltetraederschichten aus Schwefelatomen eingelagert sind und die Alkalimetallatome diese Anordnungen trennen (vgl. Abb. 9). Auch im  $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_6$ -Typ ist eine Schichtenstruktur erkennbar. Die Kupferatome – auch hier ist eine Unterscheidung der Oxidationszahlen aufgrund der Koordinationszahlen und  $\text{Cu} \cdots \text{S}$ -Abstände nicht möglich – haben annähernd trigonal-planare oder verzerrt tetraedrische Umgebung. Unter den Thiocupraten in Tabelle 1 ist  $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$  am alkalimetallreichsten; typisch ist deshalb, daß der Vernetzungsgrad der Gerüststruktur weiter verringert ist. Die Kupfer-Schwefel-Verbindungen bilden eindimensionale Stränge, in denen die Kupferatome die

Koordinationszahl drei haben. Neben den aufgeführten Verbindungen existieren auch solche, in denen alle Kupferatome aufgefüllte d-Niveaus haben, in denen Kupfer also nicht mehr als Übergangsmetall fungiert. Entsprechende diamagnetische Verbindungen sind auch von Silber bekannt. Genauere Kenntnisse über Alkalimetallthioaurate fehlen bisher.

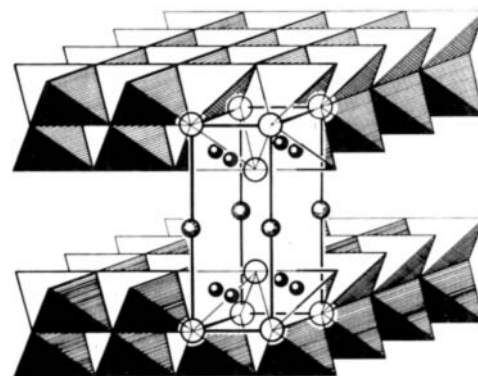


Abb. 9.  $\text{KCu}_4\text{S}_3$ -Strukturtyp.

Bei den 4d- und 5d-Übergangsmetallen waren außer den erwähnten Palladium- und Platinverbindungen sowie den Einlagerungsphasen, bei denen Alkalimetalle in  $\text{MX}_2$ -Schichtenstrukturen eingebaut werden, ternäre Chalkogenide der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{A}_x\text{M}_y\text{X}_z$  nicht bekannt. Erst in neuester Zeit wurden Molybdän- und Rheniumverbindungen gefunden, die isolierte  $[\text{M}_6\text{S}_8]$ -Cluster oder im Falle der Alkalimetallmolybdänsulfide auch kondensierte Einheiten dieser Cluster enthalten<sup>[41]</sup>. Die an Einkristallen ermittelten Strukturdaten der Rheniumverbindungen sind in Tabelle 1 angegeben; entsprechende Werte der Molybdänverbindungen fehlen bisher. Bei  $\text{Li}_4\text{Re}_6\text{S}_{11}$  wurde eine Gerüststruktur entdeckt, die bereits aus einem binären System bekannt ist: Die Verknüpfung nach dem Muster  $[\text{Re}_6\text{S}_8]\text{S}_{6/2}^{4-}$  ist analog zu der in  $\text{Nb}_6\text{I}_{11}$  ( $\cong [\text{Nb}_6\text{I}_8]\text{I}_{6/2}$ ) (vgl. Abb. 10).

Nicht unerwähnt sollen ternäre Sulfide bleiben, die neben einem Alkalimetall ein f-Element enthalten. Hier kennt man aus der Reihe der Lanthanoide (allgemeines Symbol Ln)

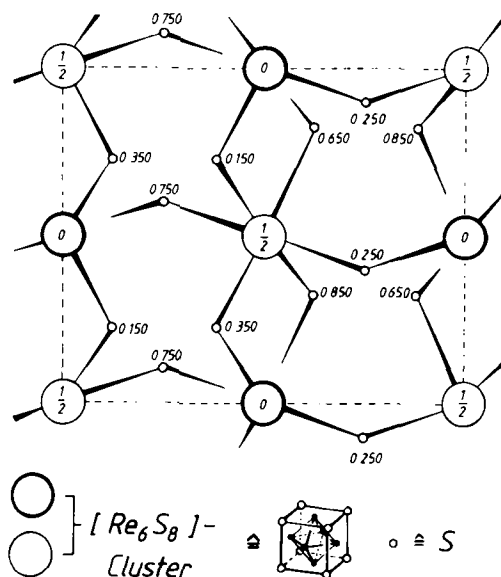


Abb. 10.  $\text{Li}_4\text{Re}_6\text{S}_{11}$ . Struktur des  $[\text{Re}_6\text{S}_8]\text{S}_{6/2}^{4-}$ -Gerüsts.

Verbindungen der Zusammensetzung  $ALnS_2$ . Bei einem Radienverhältnis  $r_{Ln^{3+}}/r_A$  oberhalb  $\approx 0.9$  findet man eine statistische Verteilung der Kationen in den Oktaederlücken einer kubisch dichten Schichtenabfolge der Anionen. Bei einem kleineren Radienquotienten ist eine geordnete Verteilung stabil, die sich von der  $CdCl_2$ -Gerüststruktur ableitet ( $\alpha$ - $NaFeO_2$ -Typ, vgl. Abb. 2b).

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen: Die Kristallstrukturen der ternären Alkalimetall-Übergangsmetall-Sulfide  $A_xM_yS_z$  enthalten  $[M_yS_z]$ -Teilgitter, die drei-, zwei- oder eindimensionale Verbände bilden. Die Atomanordnungen dieser Verbände wurden zum Teil bei solchen binären Verbindungen beobachtet, bei denen gerichtete Bindungsanteile zu einer anisotropen Struktur führen. Es zeigt sich, daß das Zintl-Klemm-Busmann-Prinzip<sup>[42]</sup> über die Deutung der Struktur- und Bindungsverhältnisse von Zintl-Phasen hinaus erweitert werden kann, und zwar ganz allgemein dann, wenn ionische Partner in einer Verbindung den Aufbau kovalenter Gerüststrukturen determinieren. Dabei können metallische Eigenschaften das Bild überlagern, müssen es aber nicht!

#### 4. Magnetische Eigenschaften und ihre Wechselbeziehungen zur Struktur

Bei den hier beschriebenen ternären Sulfiden können – ergänzend zu den Kristallstrukturen – die magnetischen Eigenschaften weitere Einblicke in die Bindungsverhältnisse ermöglichen. Leider sind noch nicht von allen Verbindungen genaue Daten bekannt (vgl. Tabelle 1). Das bisher gewonnene Bild läßt aber erkennen, daß die kovalenten Bindungsanteile in den  $[M_yS_z]$ -Gerüststrukturen über die direkten Wechselwirkungen benachbarter M- und S-Atome hinweg zu ferro- oder antiferromagnetischen Ordnungen koppeln können. Dabei dürften die direkten Austauschwechselwirkungen der paramagnetischen Zentren gegenüber den über die Schwefelliganden verlaufenden indirekten Kopplungen in den Hintergrund treten. Diese kollektiven kovalenten Bindungen lassen sich nun über eine Analyse der magnetischen Eigenschaften mit den jeweiligen Kristallstrukturen korrelieren. So findet man z. B. bei den genauer untersuchten Schichtenstrukturen der Alkalimetallthiovanadate und -chromate (vgl. Tabelle 1) unterhalb der Néel-Temperaturen Spinordnungen, bei denen die Kopplungskonstanten in den Schwefel-Übergangsmetall-Schwefel-Schichtenpaketen deutlich größer sind als zwischen den Schichtenpaketen. Als Folge dieser durch die Gerüststruktur vorgegebenen Anisotropie der kollektiven Bindungen kann z. B. metamagnetisches Verhalten auftreten, eine Erscheinung, die sich dadurch bemerkbar macht, daß bei einer kritischen Feldstärke eines senkrecht zu den Schichten ausgerichteten äußeren Magnetfeldes die antiferromagnetische Ordnung der Spinmomente zwischen den Schichten in eine energie günstigere ferromagnetische umschlägt. Da die starken ferromagnetischen Kopplungen in den Schichten dabei unverändert erhalten bleiben, macht sich dieser Umklappmechanismus in den Suszeptibilitätswerten oder im Neutronenbeugungsdiagramm signifikant bemerkbar. Bei den schichtenförmig aufgebauten Tetraedergerüststrukturen der Alkalimetallthiomanganate und -cobaltate wird man bei einer genaueren Analyse möglicherweise ähnliche Verhältnisse finden.

Die Kettenstrukturen der Sulfide  $KFeS_2$ ,  $RbFeS_2$  und  $CsFeS_2$  verhalten sich bei höheren Temperaturen wie lineare

Antiferromagnete. Hier bleiben die Kopplungen der magnetischen Momente in den Tetraederketten bis zu den Zersetzungstemperaturen erhalten. Die antiferromagnetischen Wechselwirkungen sind mit auffallend kurzen Fe—Fe- und vor allem Fe—S-Abständen von ca. 271 bzw. 223 pm innerhalb der Ketten korreliert (vgl. dazu Tabelle 1). Entsprechende Abstände bei den bezüglich der M-Atome isoelektronischen Thiomanganaten(II) sind länger, die dadurch schwächeren kollektiven Bindungen geben sich in den höheren Suszeptibilitätswerten auch klar zu erkennen. Bei den Ferraten läßt sich außerdem noch beobachten, daß die Anisotropie der Kopplungserscheinungen von der Kalium- zur Caesiumverbindung hin zunimmt, denn die Néel-Punkte für die dreidimensionalen Ordnungen der Momente sinken von  $KFeS_2$  zu  $CsFeS_2$  – ein Ausdruck dafür, daß sich in der gleichen Abfolge die Atomabstände in den Ketten kaum ändern, aber zwischen den Ketten zunehmen. Für die Zweikernkomplexe  $[Fe_2S_6]^{6-}$  in der Atomanordnung der alkalimetallreichen Verbindung  $Na_3FeS_3$  lassen sich über die Werte der magnetischen Suszeptibilität direkt die Spinkonfigurationen der einzelnen Eisenatome erkennen (vgl. Abschnitt 5.2).

Für die Thionicolate, -palladate und -platinate mit planaren Ligandenkonfigurationen der Übergangsmetallatome wurde Diamagnetismus gefunden. Er zeigt die Spinpaarung der  $d^8$ -Systeme an; seine Größe entspricht innerhalb der Meßgenauigkeit dem aus den Inkrementen berechneten Wert. Von den Kupferverbindungen wurde nur  $KCu_3S_3$  näher untersucht. Es ist bisher das einzige metallisch leitende ternäre Alkalimetall-Übergangsmetall-Sulfid. Der schwache, nahezu temperaturunabhängige Paramagnetismus dieser Verbindung dürfte daher durch die Leitungselektronen bedingt sein.

Bei den bisherigen Untersuchungen erwiesen sich die Rheniumclusterverbindungen als diamagnetisch. Auch quantenmechanische Berechnungen lassen dies erwarten, denn mit 24 Valenzelektronen pro  $[Re_6]$ -Einheit sind alle bindenden Orbitale aufgefüllt. Das bedeutet zugleich, daß zwischen den Rheniumatomen in den nahezu regulären  $[Re_6]$ -Oktaedern Einfachbindungen bestehen<sup>[43, 45]</sup>.

Bei den Lanthanoidverbindungen  $ALnS_2$  findet man bei höheren Temperaturen den erwarteten Magnetismus der dreiwertigen Ionen. Bei sehr tiefen Temperaturen können Néel-Punkte auftreten. Genaue Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten haben darüber hinaus gezeigt, daß weit oberhalb der Ordnungstemperaturen bereits Abweichungen vom linearen  $1/\chi$ - $T$ -Gesetz, d. h. vom Curie- oder Curie-Weiss-Verhalten, auftreten. Auf der Grundlage quantenmechanischer Rechnungen bietet sich hier die Möglichkeit, das gemessene Verhalten über Kristallfeldeffekte und Austauschwechselwirkungen zu deuten und damit tieferen Einblick in die Bindungsverhältnisse zu gewinnen<sup>[46, 47]</sup>. Dies soll in Abschnitt 5.1 am Beispiel von  $NaCeS_2$  detailliert erläutert werden.

Allgemein gilt für die Zusammenhänge zwischen Kristallstruktur und magnetischen Eigenschaften bei den aufgeführten ternären Sulfiden, daß sich das durch den Einbau von Alkalimetall-Ionen entstandene anisotrope  $[M_yS_z]$ -Gerüst durch starke kovalente Bindungen auszeichnet – Bindungen, die bei nicht spingepaarten Konfigurationen der M-Atome kollektive Kopplungen ergeben und sich durch anisotropes antiferromagnetisches Verhalten nachweisen lassen. Bei spingepaarten Konfigurationen der M-Atome, wie sie z. B.

bei ternären Nickel(II)-, Palladium(II)- und Platin(II)-sulfiden durch die M—S-Bindungen der planar angeordneten S-Liganden erzwungen werden, resultiert diamagnetisches Verhalten. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß es für die Beurteilung des magnetischen Verhaltens von Bedeutung ist, ob eine Spezies metallische Eigenschaften hat oder nicht. Die bisher durchgeführten<sup>[48]</sup> Leitfähigkeitsmessungen zeigen, daß ausschließlich bei der gemischtvalenten Verbindung  $\text{KCu}_4\text{S}_3$  metallische Eigenschaften auftreten.

## 5. Chemische Bindung und der Zusammenhang zwischen Struktur und Magnetismus

Ein weiterer Einblick in die Zusammenhänge zwischen Struktur und Magnetismus ergibt sich dann, wenn es gelingt, ergänzend zur Analyse der kollektiven Wechselwirkungen den direkten Einfluß der Liganden auf ein einzelnes Zentralatom zu messen und über Modellrechnungen eine Anpassung an die Meßwerte zu finden. Dies soll für zwei Beispiele im folgenden erläutert werden:

a) Bei  $\text{NaCeS}_2$  ist der Einfluß der Liganden auf die Ceratome relativ schwach. Eine antiferromagnetische Ordnung deutet sich erst bei 4.8 K an, so daß oberhalb dieser Temperatur der Einfluß des Kristallgitters auf die magnetischen Eigenschaften der Ceratome direkt beobachtet werden kann<sup>[46,47]</sup>.

b) Bei  $\text{CsFeS}_2$  ist der Einfluß des Ligandenfeldes stark, und zugleich sind bis zu hohen Temperaturen kollektive Kopplungen vorhanden. Um hier aus den magnetischen Eigenschaften Aussagen über die Bindungsverhältnisse zu gewinnen, muß man die antiferromagnetischen Wechselwirkungen in den Tetraederketten durch den Einbau diamagnetischer Ionen unterbinden. Dies gelang mit der Mischkristallreihe  $\text{CsGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ <sup>[24]</sup>.

### 5.1. Erstes Beispiel: $\text{NaCeS}_2$

$\text{NaCeS}_2$  kristallisiert in der Kochsalzstruktur.  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen sind statistisch auf die Kationenplätze verteilt; ihre Ionenradien, 116 bzw. 115 pm, sind praktisch gleich. Das Sulfid, das keine Phasenbreite hat, läßt sich in roten Kristallen aus Schmelzen in sehr reiner Form gewinnen<sup>[49,50]</sup>. In Abbildung 11 ist das  $1/\chi_{\text{mol}}-T$ -Diagramm wiedergegeben<sup>[\*]</sup>; die Suszeptibilitätswerte wurden zwischen 3.7 und 297 K nach der Faraday-Methode bestimmt<sup>[46]</sup>. Im oberen Temperaturbereich findet man eine lineare Abhängigkeit, unterhalb 4.8 K besteht eine antiferromagnetische Ordnung der magnetischen Momente. Das aus dem linearen Bereich berechnete Moment entspricht in guter Übereinstimmung dem für ein freies  $\text{Ce}^{3+}$ -Ion berechneten Moment. Unterhalb von 150 K sind starke Abweichungen von der Curie-Weiss-Geraden vorhanden. Die Deutung dieses Verhaltens gelang nun mit der Annahme von Kristallfeldeffekten, die über ein Punktladungsmodell berücksichtigt werden konnten, und über Austauschwechselwirkungen, die mit einer Molekularfeldnäherung eingebracht wurden. Die dann nach einer Anpassung an die experimentell gefundenen Suszeptibilitätswerte erhaltenen Parameter gaben Informationen über die Bindungsverhältnisse dieses Sulfids.

[\*] Um einen besseren Vergleich mit Literaturwerten zu ermöglichen, ist  $\chi_{\text{mol}}$  in cgs-Einheiten angegeben. Der entsprechende Wert im SI-System ist daraus durch Multiplikation mit  $4\pi \cdot 10^{-6}$  zu erhalten.

Bei den quantenmechanischen Rechnungen wurde nach der Methode der Störungsrechnungen verfahren. Dem ungestörten System wurde die Energiegleichung des freien  $\text{Ce}^{3+}$ -Ions zugeordnet. Dabei ist allgemein bei Verbindungen der Lanthanoide wesentlich, daß die den Paramagnetismus der Ionen bewirkenden 4f-Elektronen tief in der Elektronenhülle eingebettet sind und damit durch die äußeren 5s- und 5p-Elektronen abgeschirmt werden. So bleiben beim Einbau in ein Kristallgitter nicht nur die Spinmomente, sondern auch die Bahnmomente weitgehend erhalten. Darüber hinaus ist die Spin-Bahn-Kopplung relativ stark, so daß bei Raumtemperatur im allgemeinen nur das niedrigste J-Multiplett besetzt ist. Der jeweilige Grundzustand ist durch die Hundschen Regeln gegeben. Für das  $\text{Ce}^{3+}$ -Ion ist außerdem noch wesentlich, daß zum einen die Ausdehnung der 4f-Orbitale im Vergleich zum Ionenradius größer als bei den anderen Lanthanoid-Ionen ist und sich damit die Einflüsse der Liganden, vorgegeben durch die Kristallstruktur, deutlicher bemerkbar machen, und daß zum anderen die zur Berechnung dieser Effekte notwendigen quantenmechanischen Rechnungen für das 4f<sup>1</sup>-System mit eben nur einem Elektron einfacher sind als bei anderen Konfigurationen.

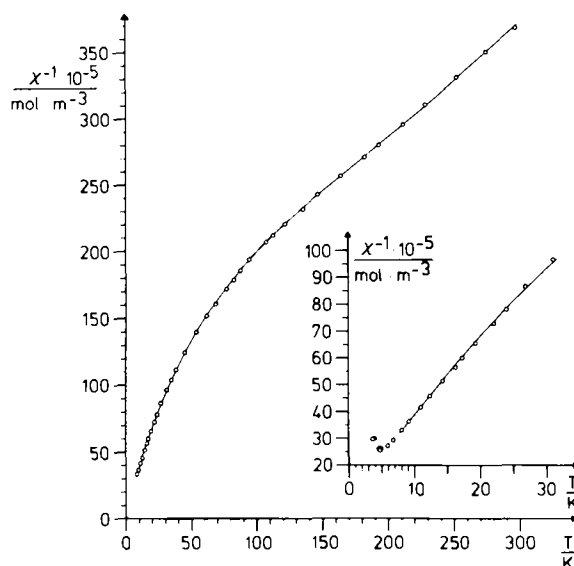


Abb. 11.  $1/\chi_{\text{mol}}-T$ -Diagramm von  $\text{NaCeS}_2$ : oooo experimentelle Werte; — berechneter Kurvenverlauf nach der Suszeptibilitätsformel (4).

Als Basisfunktionen für die Rechnungen dienten die sechsfach energieentarteten  $\psi$ -Funktionen, die dem Grundzustand von  $\text{Ce}^{3+}$  mit  $J = 5/2$  entsprechen. Der Multiplett-Abstand zum nächsten Term ( $J = 7/2$ ) beträgt  $2250 \text{ cm}^{-1}$ . Er wurde bei den Rechnungen nicht berücksichtigt. Der Einfluß des kubischen Kristallfeldes führt nun zu einer Aufspaltung des sechsfach entarteten Grundzustandes in ein Dublett ( $\Gamma_7$ ) und ein Quartett ( $\Gamma_8$ ), deren Energieunterschied  $\Delta$  von der Ladung und der Position der Atome in der Umgebung des betrachteten Cer-Atoms abhängt<sup>[51]</sup>. Dabei ist eine Symmetrierniedrigung des kubischen Kristallfeldes durch den Effekt der nicht homogenen Verteilung der Kationen in der weiteren Koordinationssphäre der Cer-Ionen von untergeordneter Bedeutung. Die Auswirkung auf die Berechnung der Suszeptibilitätswerte macht sich nur mit einer Abweichung um 0.3% bemerkbar.

Ausgehend von der Van Vleckschen Beziehung<sup>[52]</sup> zur Berechnung der Suszeptibilitäten  $\chi$



$$\chi = \frac{N}{H} \frac{\sum_i (\partial E_i / \partial H) \exp(-E_i/kT)}{\sum_i \exp(-E_i/kT)} \quad (1)$$

in der  $N$  die Avogadro-Zahl und  $-(\partial E_i / \partial H) = \mu_i$  das dem Energiezustand  $E_i$  zugeordnete magnetische Moment in Richtung des von außen angelegten Feldes bedeuten, ergibt sich unter ausschließlicher Berücksichtigung des Kristallfeldeinflusses in der Störungsrechnung

$$\chi_{KF} = \frac{5 N g^2 \mu_B^2}{18 k T Z} \left\{ (5/2 + 16 k T / \Delta) \exp(\Delta/kT) + 13 - 16 k T / \Delta \right\} \quad (2)$$

wobei  $Z = 2 + \exp(\Delta/kT)$  bedeutet.

Austauschwechselwirkungen können zusätzlich über eine anschließende Störungsrechnung berücksichtigt werden. Entsprechend einem Weißschen Ansatz über die Annahme eines Molekularfeldes ergibt sich für die magnetische Suszeptibilität im paramagnetischen Bereich dann

$$1/\chi = 1/\chi_{KF} - \lambda \quad (3)$$

mit  $\lambda$  als Molekularfeldparameter. Dieser Effekt bedingt eine Parallelverschiebung der  $1/\chi$ - $T$ -Kurve, wie es für den linearen Fall von der Erweiterung des Curie-Gesetzes zum Curie-Weiß-Gesetz her bekannt ist. Berücksichtigt man bei den Austauschwechselwirkungen zwischen den Cer-Atomen, die im wesentlichen über die Schwefel-Atome erfolgen (Superaustausch), neben den isotropen Anteilen auch anisotrope Anteile, so muß das einfache Modell erweitert werden, um den unterschiedlichen Einfluß der Austauschwechselwirkungen auf die Kristallfeldzustände zu berücksichtigen<sup>[53-55]</sup>. Für die Berechnung der Suszeptibilitäten ergibt sich schließlich folgende Beziehung:

$$\chi = \frac{(5/2 + 16 k T / \Delta) \exp(\Delta/kT) + 13 - 16 k T / \Delta}{\frac{18 k T}{5 N g^2 \mu_B^2} Z - \left( \frac{5}{2} \lambda_1 + \frac{16 k T}{\Delta} \lambda_3 \right) \exp\left(\frac{\Delta}{kT}\right) - 13 \lambda_2 + \frac{16 k T}{\Delta} \lambda_3} \quad (4)$$

Hier geben die Molekularfeldparameter  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  die Austauscheffekte bezüglich der  $\Gamma_7$ - bzw.  $\Gamma_8$ -Funktionen an;  $\lambda_3$  beschreibt, in welchem Maße die Wellenfunktionen des Grundzustandes mit Funktionen des angeregten Zustandes durch das Molekularfeld gemischt werden (Terme des Molekularfeldes, die dem Zeeman-Effekt 2. Ordnung entsprechen).

In Tabelle 2 sind die aus Anpassungen ermittelten Parameter unter Verwendung der Suszeptibilitätsformeln (2), (3) und (4) zusammengestellt. Die Anpassung an die gemessenen Werte wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt. Der R-Wert kann bezüglich der Anpassung als Gütefaktor angesehen werden. Bemerkenswert

Tabelle 2. Parameter aus den Anpassungen unter Verwendung der Suszeptibilitätsformeln (2), (3) und (4).

Formel	$\Delta$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_n \times 10^{-5}$ [m <sup>-3</sup> mol]			R-Wert [a]
		n = 1	n = 2	n = 3	
(2)	420	0	0	0	0.023
(3)	416	-0.5	-0.5	-0.5	0.021
(4)	470	4	-166	35	0.0075

$$[a] R = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n |x_i(\text{gem.}) - x_i(\text{ber.})|}{\sum_{i=1}^n x_i(\text{gem.})} \right]$$

ist, daß der R-Wert beim Übergang von Formel (3) zu Formel (4) eine entscheidend bessere Anpassung anzeigt. Betrachtet man die mit Formel (4) erhaltenen Parameter im einzelnen, so ergibt sich zunächst aus dem positiven Vorzeichen von  $\Delta$ , daß  $\Gamma_7$  der Grundzustand ist. Dies ist für  $\text{Ce}^{3+}$ , das oktaedrisch von Atomen mit negativen Ladungen umgeben ist, zu erwarten. Abbildung 12 veranschaulicht dieses Ergebnis. So haben, wenn man das Cer-Atom in den Ursprung

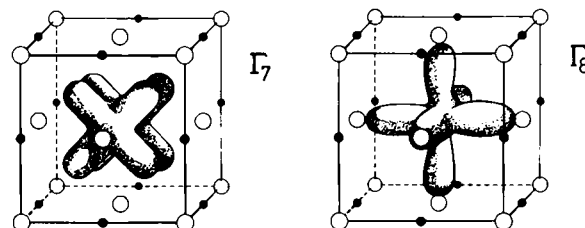


Abb. 12. Elektronendichteverteilungen der Kristallfeldzustände  $\Gamma_7$  und  $\Gamma_8$ .  $\bigcirc \equiv \text{S}^{2-}$ ,  $\bullet \equiv \text{Ce}^{3+}/\text{Na}^+$ .

legt, die Zustände  $\Gamma_8$  ihre maximalen Elektronendichten auf der x-, y- und z-Achse, also in Richtung der negativ geladenen Schwefelliganden, während die zu  $\Gamma_7$  gehörenden Elektronendichtenmaxima längs der Raumdiagonalen liegen. Es ist aber auch verständlich, daß bei den Austauschwechselwirkungen über die Schwefelliganden der  $\Gamma_8$ -Zustand entscheidend ist, denn nur hier sind wesentliche Überlappungen der Orbitale von Zentralatom und Liganden zu erwarten. Und so ist auch die Molekularfeldkonstante  $\lambda_2$ , die dem  $\Gamma_8$ -Zustand zugeordnet ist, um den Faktor 41.5 größer als das dem  $\Gamma_7$ -Zustand zugeordnete  $\lambda_1$ . Das negative Vorzeichen von  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  entspricht antiferromagnetischen Wechselwirkungen. Diese kollektiven kovalenten Bindungen sind sicher auch wesentlich mitbestimmend dafür, daß der aus der Anpassung erhaltene Energieunterschied zwischen den Zuständen  $\Gamma_7$  und  $\Gamma_8$  mit  $\Delta = 470 \text{ cm}^{-1}$  um etwa 57% größer ist als der Wert, der sich unter Annahme einer reinen Ionenbindung (Punktladungsmodell) berechnen läßt<sup>[46]</sup>.

Aus dem Verlauf der magnetischen Suszeptibilität von  $\text{NaCeS}_2$  oberhalb der antiferromagnetischen Ordnungstemperatur kann demnach ein Bild der chemischen Bindung gewonnen werden, in dem die rein elektrostatischen Anteile über Kristallfeldeffekte durch ein Punktladungsmodell und die kovalenten Anteile über Austauschwechselwirkungen durch eine Molekularfeldnäherung eine genaue Wiedergabe der experimentellen Werte ermöglichen.

## 5.2. Zweites Beispiel: $\text{CsFeS}_2$

$\text{CsFeS}_2$  kristallisiert in der bereits in Abbildung 5 skizzierten Struktur. Die Eisenatome sind tetraedrisch von Schwefelatomen umgeben, die Tetraeder über Kanten eindimensional zu Ketten verknüpft. In den Ketten existieren auffallend kurze Fe—Fe- und vor allem Fe—S-Abstände (vgl. Tabelle 1); die Ketten selbst sind durch die eingelagerten Alkalimetallatome relativ weit voneinander entfernt.

Die magnetischen Eigenschaften von  $\text{CsFeS}_2$  hängen eng mit den strukturellen Besonderheiten zusammen. Suszeptibilitätsmessungen ergaben Werte, die antiferromagnetische Wechselwirkungen der paramagnetischen Übergangsmetallteilchen erkennen lassen, wobei eine dreidimensionale Ordnung der Momente aber erst unterhalb von 55 K auftritt, wie

Ergebnisse von Neutronenbeugungsexperimenten sowie Mößbauer-Spektren zeigen<sup>[24,27,56-58]</sup>. Oberhalb dieser Ordnungstemperatur existiert CsFeS<sub>2</sub> als linearer Antiferromagnet.

Um das magnetische Moment eines Eisenatoms im Tetraederfeld seiner Schwefelliganden messen zu können, muß man die am antiferromagnetischen Verhalten erkennbaren kollektiven Bindungen aufbrechen. Diese Möglichkeit eröffnete sich, nachdem die Kristallstrukturbestimmung an CsGaS<sub>2</sub> eine dem RbFeS<sub>2</sub> isotype Struktur ergeben hatte (Abb. 4)<sup>[59]</sup> und damit der Aufbau einer Mischkristallreihe CsGa<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>S<sub>2</sub> mit den beiden in Abbildung 4 und 5 gezeigten Atomanordnungen als Endgliedern möglich zu sein schien<sup>[24]</sup>.

Die röntgenographischen Untersuchungen zum System CsGa<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>S<sub>2</sub> zeigten bezüglich der Phasenabfolge, daß in der monoklinen CsGaS<sub>2</sub>-Struktur Galliumatome durch Eisenatome bis zur ungefähren Zusammensetzung CsGa<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25</sub>S<sub>2</sub> ersetzt werden können, daß mit einem schmalen Homogenitätsgebiet eine ebenfalls monokline Phase, bei der  $x \approx 0.45$  ist, existiert, und daß die rhombische CsFeS<sub>2</sub>-Struktur nur wenig Gallium aufnehmen kann ( $x \geq 0.95$ ). Die Abfolge der Gitterkonstanten führte zu folgendem Bild: Beim Einbau von Eisenatomen in die monokline CsGaS<sub>2</sub>-Struktur wird das Zellvolumen mit steigendem  $x$  kleiner. Dabei bleiben die Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$  und  $\beta$  mit geringen Schwankungen konstant, während  $c$  signifikant abnimmt. Die  $c$ -Achse gibt die Richtung der Tetraederketten wieder. Umgekehrt nimmt  $c$  beim Einbau von Galliumatomen in die rhombische CsFeS<sub>2</sub>-Struktur zu, während  $a$  und  $b$  sich wiederum kaum ändern. Strukturuntersuchungen an Einkristallen bestätigen diese Befunde: Die Atomabstände der Kationen in den Tetraederketten nehmen mit steigendem  $x$ , also mit zunehmendem Eisengehalt, signifikant ab. Darüber hinaus sind aber auch die Abstände zu den vier Schwefelliganden in CsFeS<sub>2</sub> deutlich geringer als in CsGaS<sub>2</sub> (Fe—Fe: 271.1 pm; Ga—Ga: 295.3 pm; Fe—S: 223.1 pm; Ga—S: 227.4 pm). Dieser Befund ist überraschend, denn der Ionenradius von Ga<sup>3+</sup> (61 pm) ist kleiner als der von Fe<sup>3+</sup> (63 pm). Deutlich wird hier wieder, daß in den Eisen-Schwefel-Ketten starke kovalente Bindungsanteile auftreten, die Eisenatome also einem starken Ligandenfeld der tetraedrisch koordinierenden Schwefelatome ausgesetzt sind.

Von einigen der röntgenographisch untersuchten Mischkristalle wurden die magnetischen Suszeptibilitäten zwischen 3.7 und 295 K nach der Faraday-Methode bestimmt<sup>[24]</sup>. In Abbildung 13 sind die  $1/\chi_{\text{mol}}-T$ -Diagramme von einigen Mischkristallen dargestellt<sup>[1]</sup>. Die erhaltenen Kurven lassen sich durch die Beziehung (5)

$$\chi = C/(T - \theta) + \chi_0 \quad (5)$$

beschreiben, wobei  $\chi_0$  einen schwachen temperaturunabhängigen Paramagnetismus angibt, der für  $x = 0.03$  und  $x = 0.01$  gleich Null gesetzt wurde. Die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelten Parameterwerte der Gl. (5) sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die magnetischen Momente nähern sich für kleine  $x$ -Werte dem eines Fe<sup>3+</sup>-Ions mit  $5.92 \mu_B$ , d. h. einem Wert, der dem high-spin-Zustand mit fünf ungepaarten Elektronen im 3d-Niveau ( $S = 5/2$ )

Tabelle 3. Berechnung von  $C$  ( $\mu = 2.828 C^{1/2} \mu_B$ ),  $\theta$  und  $\chi_0$  aus der Beziehung (5) für einige Mischkristalle der Reihe CsGa<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>S<sub>2</sub> (vgl. Abb. 13).

Zusammensetzung	$\mu$	$\theta$ [K]	$\chi_0$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
CsGa <sub>0.99</sub> Fe <sub>0.01</sub> S <sub>2</sub>	5.39	-15.5	0
CsGa <sub>0.97</sub> Fe <sub>0.03</sub> S <sub>2</sub>	4.21	-17.4	0
CsGa <sub>0.80</sub> Fe <sub>0.20</sub> S <sub>2</sub>	2.66	-2.9	$906 \times 10^{-6}$
CsGa <sub>0.55</sub> Fe <sub>0.45</sub> S <sub>2</sub>	1.81	-5.3	$646 \times 10^{-6}$

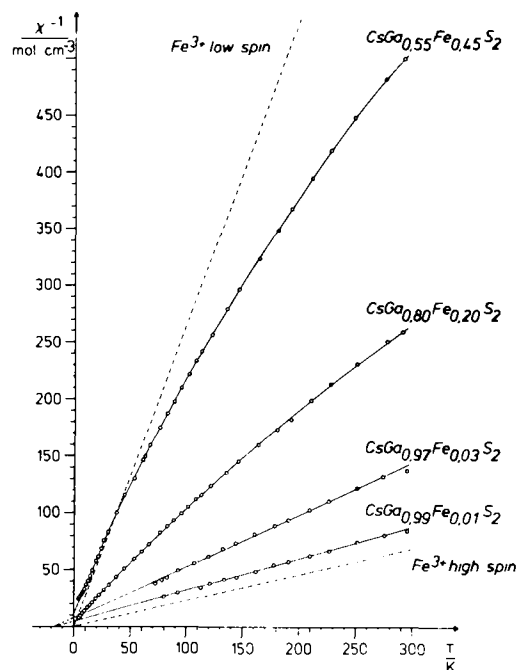


Abb. 13.  $1/\chi_{\text{mol}}-T$ -Diagramme von einigen Mischkristallen CsGa<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>S<sub>2</sub>: oooo experimentelle Werte; — berechnete Kurven mit den Parametern aus Tabelle 3; --- berechnete Kurven für Fe<sup>3+</sup> low spin und Fe<sup>3+</sup> high spin.

entspricht. Mit steigendem Ligandenfeldeinfluß werden die magnetischen Momente kleiner und erreichen bei  $x = 0.45$  einen Wert, der einem Spinzustand mit  $S = 1/2$  entspricht. Hier liegt offenbar ein low-spin-Zustand bei tetraedrischer Ligandenanordnung vor; diese Kombination wurde bisher noch nie beobachtet. Abbildung 14 zeigt die entsprechende Elektronenkonfiguration im Einelektronentermsystem, das hier in erster Näherung benutzt werden kann, wenn man annimmt, daß der Ligandenfeldeinfluß stark im Vergleich zur Elektronenwechselwirkung ist.

Eine Deutung der Suszeptibilitätskurven (Abb. 13) mit der Annahme von Eisen-Ionen im high-spin-Zustand und zusätzlichen, mit steigendem  $x$  zunehmenden antiferromagnetischen Kopplungen ist nicht möglich, denn dann würde der

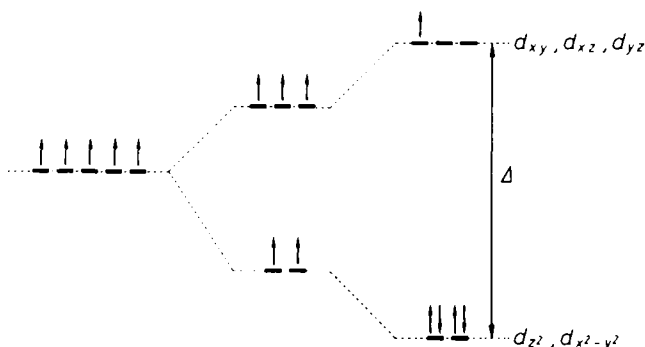


Abb. 14. Kristallfeldaufspaltung bei Tetraedersymmetrie, dargestellt im Einelektronenschema.

[\*] Siehe Fußnote auf Seite 19.

Suszeptibilitätsanteil aus den Kopplungen mit fallender Temperatur in einem Maße zunehmen, wie es für antiferromagnetische Kopplungen nicht erwartet werden kann. Zusätzlich gestützt wird die Vorstellung der low-spin-Konfiguration im Tetraederfeld durch die Ergebnisse der Untersuchungen zum magnetischen Verhalten der kürzlich gefundenen Verbindung  $\text{Na}_3\text{FeS}_3$  (vgl. Abb. 6). Die Fe—Fe- und Fe—S-Atomabstände liegen zwischen denen in  $\text{CsFeS}_2$  und den entsprechenden in  $\text{CsGaS}_2$ . Die Suszeptibilitätskurven lassen aber immer noch ein relativ starkes Ligandenfeld erkennen, denn abweichend vom high-spin-Zustand mit  $S = 5/2$  findet man bei drei kürzeren und einem längeren Fe—S-Abstand (vgl. Tabelle 1) einen Spinzustand mit  $S = 3/2$  für die beiden Eisenatome des Zweikernkomplexes<sup>[60]</sup>.

Messungen der magnetischen Eigenschaften von  $\text{CsGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ -Mischkristallen mit  $x \geq 0.95$ , die im rhombischen  $\text{CsFeS}_2$ -Typ kristallisieren, ergaben schon bei sehr kleinen Galliumgehalten starke Störungen der antiferromagnetischen Wechselwirkungen. Diese Beobachtung war Anlaß zu Versuchen, die magnetischen Kopplungen im reinen  $\text{CsFeS}_2$  mechanisch zu zerstören. Dazu wurden Kristalle in einer gereinigten Argonatmosphäre vorsichtig zerrieben. In Abbildung 15 sind  $1/\chi_{\text{mol}}-T$ -Diagramme solcher Proben wiedergegeben. Kurve I zeigt den Suszeptibilitätsverlauf von reinem grobkristallinem  $\text{CsFeS}_2$ . Das Röntgen-Pulverdiagramm der Probe II zeigt bereits starke Reflexverbreiterungen. Verbunden mit der hier beobachteten Störung der Fernordnung ändern sich die Suszeptibilitätswerte signifikant. Bei Probe III sind im Pulverdiagramm nur noch schwache diffuse Reflexe zu erkennen. Der weitgehende Verlust der Fernordnung ergibt hier für die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität ein Curie-Weiss-Gesetz. Mit einem  $\theta$ -Wert von  $-66\text{ K}$  errechnet sich für das magnetische Moment pro Eisen-Ion  $1.7\ \mu_B$ . Dieses Ergebnis ist eine weitere Bestätigung der Annahme, daß in den hier untersuchten Substanzen die bisher nicht beobachtete low-spin-Konfiguration eines Übergangsmetallatoms im Tetraederfeld seiner Liganden vorliegt.

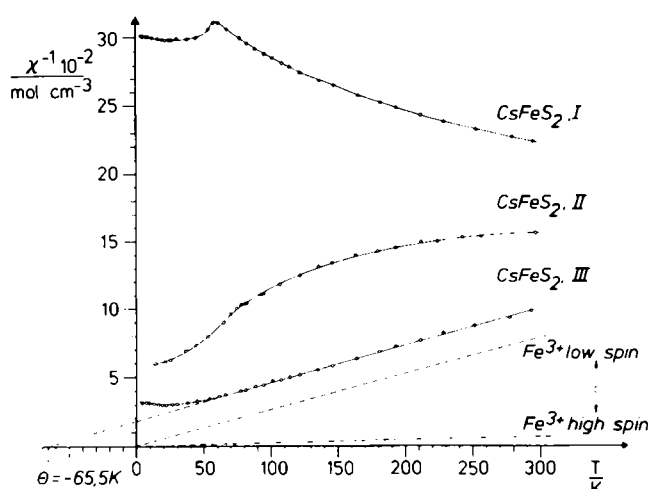


Abb. 15.  $1/\chi_{\text{mol}}-T$ -Diagramm von grobkristallinen (I), zerriebenen (II) und stark zerriebenen (III)  $\text{CsFeS}_2$ -Proben:  $\circ\circ\circ\circ$  experimentelle Werte; — Ausgleichskurve der Meßpunkte; --- berechnete Kurven für  $\text{Fe}^{3+}$  low spin und  $\text{Fe}^{3+}$  high spin.

Erwähnt sei noch, daß die Mößbauer-Spektren von  $\text{CsFeS}_2$ - und  $\text{CsGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ -Mischkristallen<sup>[61]</sup> ebenfalls für eine weitgehende Spinpaarung bei den Eisenatomen spre-

chen. Aus den Ergebnissen der Neutronenbeugungsexperimente, bisher durchgeführt am  $\text{RbFeS}_2$  und  $\text{KFeS}_2$ , lassen sich für das Temperaturgebiet der dreidimensionalen Spinordnungen Momente ableiten, die im Bereich der Erwartung für low-spin-Zustände liegen<sup>[60]</sup>.

Abschließend läßt sich sagen, daß in der stark anisotropen Struktur von  $\text{CsFeS}_2$  die Eisenatome einem starken Ligandeneinfluß der sie tetraedrisch koordinierenden Schwefelatome ausgesetzt sind – einem Einfluß, der durch die kollektive Verknüpfung der mit Eisenatomen zentrierten Schwefeltetraeder zu Ketten mitbestimmt wird, der dann sogar die Spinzustände der Eisenatome unter Aufhebung der Hundschen Regeln verändert und der so zu den beobachteten low-spin-Konfigurationen führt.

## 6. Schlußbemerkung

Die geschilderten Zusammenhänge zwischen Kristallstruktur und Magnetismus bei ternären Sulfiden mit Alkalimetallen und Übergangsmetallen sollen einen Beitrag zum Verständnis der chemischen Bindung in Festkörpern leisten und, wenn möglich, zu weiteren Experimenten anregen. Erfolgreich sind dabei sicher nicht nur mit den hier ausgewählten Verbindungen verknüpft, vielmehr kennt man schon eine Fülle von Übergangsmetallverbindungen, deren magnetische und/oder strukturelle Eigenschaften interessante Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse zulassen. Geht man allerdings von den ternären Alkalimetall-Übergangsmetall-Sulfiden aus, so interessieren als nächste sicher die entsprechenden Selenide und Telluride. Bei Phosphiden oder Arseniden würde man dann stärkere Übergänge zu metallischen Bindungen finden. Ähnlich wird es sein, wenn man anstatt der Alkalimetallkomponente weniger elektropositive Elemente verwendet. Wichtig ist es in allen Fällen, reine Substanzen zu synthetisieren und sowohl die Kristallstrukturen als auch die magnetischen Kenngrößen mit hoher Präzision zu bestimmen.

*Meinen jetzigen und früheren Mitarbeitern, die an den in diesem Beitrag zitierten Arbeiten beteiligt waren, danke ich sehr herzlich für ihren engagierten Einsatz. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Landesamt für Forschung in Nordrhein-Westfalen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.*

Eingegangen am 18. September 1980 [A 344]

- [1] A. Volker, Justus Liebigs Ann. Chem. 59, 35 (1846).
- [2] R. Schneider, Poggendorffs Ann. Phys. Chem. 151, 437 (1874).
- [3] R. Schneider, J. Prakt. Chem. Ser. 2, 209, 10 (1874).
- [4] J. Milbauer, Z. Anorg. Allg. Chem. 42, 333 (1904).
- [5] J. Milbauer, Z. Anorg. Allg. Chem. 42, 450 (1904).
- [6] W. Rüdorff, K. Stegmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 251, 376 (1943).
- [7] W. Rüdorff, W. R. Ruston, A. Scherhafer, Acta Crystallogr. 1, 196 (1948).
- [8] W. Rüdorff, H. G. Schwarz, M. Walter, Z. Anorg. Allg. Chem. 269, 141 (1952).
- [9] B. van Laar, D. J. W. Ijdo, J. Solid State Chem. 3, 590 (1971).
- [10] D. W. Murphy, C. Cros, F. J. DiSalvo, J. V. Waszczak, Inorg. Chem. 16, 3027 (1977).
- [11] C. F. van Bruggen, J. R. Bloembergen, A. I. A. Bas-Alberdink, G. A. Wiegers, J. Less-Common Met. 60, 259 (1978).
- [12] W. Rüdorff, Chimica 19, 489 (1965).
- [13] J. G. White, H. L. Pinch, Inorg. Chem. 9, 2581 (1970).
- [14] F. M. R. Engelsman, G. A. Wiegers, F. Jellinek, J. Solid State Chem. 6, 574 (1973).
- [15] B. van Laar, F. M. R. Engelsman, J. Solid State Chem. 6, 384 (1973).
- [16] J. Huster, Z. Anorg. Allg. Chem. 447, 89 (1978).

- [17] W. Bronger, P. Böttcher, Z. Anorg. Allg. Chem. 390, 1 (1972).
- [18] W. Bronger, P. Böttcher, U. Hendriks, unveröffentlicht.
- [19] W. Bronger, U. Hendriks, Rev. Chim. Miner., im Druck.
- [20] P. Müller, W. Bronger, Z. Naturforsch. B 34, 1264 (1979).
- [21] K. Klepp, H. Boller, Monatsh. Chem., im Druck.
- [22] J. W. Boon, C. H. MacGillivray, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 61, 910 (1942).
- [23] W. Bronger, Z. Anorg. Allg. Chem. 359, 225 (1968).
- [24] W. Bronger, P. Müller, J. Less-Common Met. 70, 253 (1980).
- [25] W. Bronger, J. Eyck, W. Rudorff, A. Stössel, Z. Anorg. Allg. Chem. 375, 1 (1970).
- [26] W. Bronger, unveröffentlicht.
- [27] H. P. Nissen, K. Nagorny, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 99, 14 (1976).
- [28] D. B. Brown, J. A. Zubiete, P. A. Vella, J. T. Wroblewski, T. Watt, W. E. Hatfield, P. Day, Inorg. Chem. 19, 1945 (1980).
- [29] Ch. Burschka, Z. Anorg. Allg. Chem. 463, 65 (1980).
- [30] Ch. Burschka, Z. Naturforsch. B 34, 675 (1979).
- [31] Ch. Burschka, Z. Naturforsch. B 34, 396 (1979).
- [32] W. Bronger, H. J. Miesen, M. Spangenberg, unveröffentlicht.
- [33] W. Bronger, M. Spangenberg, J. Less-Common Met., im Druck.
- [34] M. Spangenberg, W. Bronger, Angew. Chem. 90, 382 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 368 (1978).
- [35] W. Bronger, O. Günther, J. Huster, M. Spangenberg, J. Less-Common Met. 50, 49 (1976).
- [36] J. Huster, W. Bronger, J. Solid State Chem. 11, 254 (1974).
- [37] W. Bronger, J. Huster, J. Less-Common Met. 23, 67 (1971).
- [38] W. Bronger, O. Günther, J. Less-Common Met. 27, 73 (1972).
- [39] O. Günther, W. Bronger, J. Less-Common Met. 31, 255 (1973).
- [40] W. Rudorff, A. Stössel, V. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 264 (1968).
- [41] M. Potel, R. Chevreil, M. Sergent, M. Decroux, O. Fischer, C. R. Acad. Sci. 288, 429 (1979).
- [42] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, Angew. Chem. 85, 742 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 694 (1973).
- [43] F. A. Cotton, T. E. Haas, Inorg. Chem. 3, 10 (1964).
- [44] L. H. Guggenberger, A. W. Sleight, Inorg. Chem. 8, 2041 (1969).
- [45] O. K. Andersen, W. Klose, H. Nohl, Phys. Rev. B 17, 1209 (1978).
- [46] H. Lueken, W. Brüggemann, W. Bronger, J. Fleischhauer, J. Less-Common Met. 65, 79 (1979).
- [47] C. M. Plug, Dissertation, Universität Leiden 1977.
- [48] P. Vits, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1975.
- [49] R. Ballestracci, E. F. Bertaut, Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 87, 512 (1964).
- [50] R. Ballestracci, E. F. Bertaut, Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 88, 207 (1964).
- [51] K. R. Lea, M. J. M. Leask, W. P. Wolf, J. Phys. Chem. Solids 23, 1381 (1962).
- [52] J. H. Van Vleck: The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities. Oxford University Press, London 1932.
- [53] J. H. Van Vleck, Rev. Math. Fis. Teórica, Universidad Nacional de Tucumán 14, 189 (1962).
- [54] P. M. Levy, Phys. Rev. 177, 509 (1969).
- [55] P. M. Levy in D. J. Craik: Magnetic Oxides. Part 1. Wiley-Interscience, New York 1975, S. 181 ff.
- [56] D. Raj, S. P. Puri, J. Chem. Phys. 50, 3184 (1969).
- [57] C. A. Taft, D. Raj, J. Danon, J. Phys. (Paris) Colloq. C6, 35, 241 (1974).
- [58] H. P. Nissen, K. Nagorny, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 95, 301 (1975).
- [59] D. Schmitz, W. Bronger, Z. Naturforsch. B 30, 491 (1975).
- [60] W. Bronger, P. Müller, unveröffentlicht, vgl. P. Müller, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1980.
- [61] P. Gütlich, J. Ensling, persönliche Mitteilung.

## Kondensierte Metall-Cluster

Von Arndt Simon<sup>[\*]</sup>

Professor Wilhelm Klemm zum 85. Geburtstag gewidmet

Die Chemie der Metalle in niederen Oxidationsstufen ist durch das vielfältige Auftreten von Metall-Clustern geprägt, die in Molekülstrukturen leicht erkennbar sind. Sehr viele metallreiche Verbindungen der Übergangsmetalle mit p-Elementen (3. bis 6. Hauptgruppe) sind ähnlich wie die niederen Halogenide dieser Metalle aus gleichartigen Metall-Clustern aufgebaut. Die Cluster sind jedoch miteinander durch Metall-Metall-Bindungen verknüpft (kondensiert). In besonderem Maße wird dieses Aufbauprinzip bei den neuartigen niederen Halogeniden der Lanthanoide beobachtet.

### 1. Einleitung

Übergangsmetalle in niederen Oxidationsstufen bilden mit Hauptgruppenelementen Verbindungen, deren Zusammensetzung unter dem Blickwinkel gängiger Valenzvorstellungen ungewöhnlich ist. Vor allem bei 4d- und 5d-Elementen dienen die in niederen Oxidationsstufen am Metallatom verbliebenen Valenzelektronen zur Bildung von Metall-Metall-Bindungen. Mit dem Auftreten von M—M-Bindungen hängt auch die Zufälligkeit ganzzahliger niederer Oxidationsstufen bei vielen Übergangsmetallen zusammen, die eine weitgehende Ablösung des früher allgemein üblichen Ordnungsschemas der einfachen Verbindungen dieser Elemente nach

Oxidationszahlen durch eines nach Strukturelementen bewirkt hat.

M—M-Bindungen können auf wenige direkt miteinander verknüpfte Atome beschränkt sein und damit zu deutlich gegeneinander abgegrenzten Gruppen („Clustern“) führen. Derartige Cluster treten in diskreten Molekülen oder in über Liganden verbrückten „quasi-molekularen“ Einheiten auf. Häufig findet man auch unendlich ausgedehnte Bereiche mit aneinander gebundenen Metallatomen. Die Verbindungen mit „isolierten“ Clustern, die Gegenstand einer beeindruckend großen Zahl von Untersuchungen der letzten zwanzig Jahre sind, wurden in einer Reihe von Übersichtsartikeln behandelt<sup>[1–15]</sup> und haben auch Eingang in die Lehrbücher der Anorganischen Chemie gefunden.

Im folgenden werden die Strukturzusammenhänge zwischen derartigen Clusterverbindungen und den Verbindungen mit unendlich ausgedehnten M—M-verknüpften Bin-

[\*] Prof. Dr. A. Simon  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80